

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**Bibliography.**

---

(19) [Country of Issue] Japan Patent Office (JP)  
(12) [Official Gazette Type] Open patent official report (A)  
(11) [Publication No.] JP,2001-127018,A (P2001-127018A)  
(43) [Date of Publication] May 11, Heisei 13 (2001. 5.11)  
(54) [Title of the Invention] The metal polish method.  
(51) [The 7th edition of International Patent Classification]  
H01L 21/304            622

621  
B24B 37/00  
C09K 13/06  
[FI]  
H01L 21/304            622 C  
622 F  
621 D  
B24B 37/00            H  
C09K 13/06

[Request for Examination] Un-asking.

[The number of claims] 7.

[Mode of Application] OL.

[Number of Pages] 7.

(21) [Filing Number] Japanese Patent Application No. 11-304812.

(22) [Filing Date] October 27, Heisei 11 (1999. 10.27)

(71) [Applicant]

[Identification Number] 000004455.

[Name] Hitachi Chemical Co., Ltd.

[Address] 2-1-1, Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Shimamura Yasuo.

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken Inside of Hitachi Chemical Yamasaki Place of business.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Uchida \*\*.

[Address] 48, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken Inside of the Hitachi Chemical Co., Ltd. research institute.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Upper part Yasuo.

[Address] 48, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken Inside of the Hitachi Chemical Co., Ltd. research institute.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Terasaki Hiroki.

[Address] 48, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken Inside of the Hitachi Chemical Co., Ltd. research institute.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Kurata \*\*.

[Address] 48, Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken Inside of the Hitachi Chemical Co., Ltd. research institute.

(74) [Attorney]

[Identification Number] 100071559.

[Patent Attorney]

[Name] Wakabayashi Kunihiro.

[Theme code (reference)]

3C058.

[F term (reference)]

3C058 AA07 AA09 CB02 CB03 DA02 DA12 DA17.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**Summary.**

(57) [Abstract]

[Technical problem] The metal polish method which discovers a high CMP speed, enables high flattening, the amount reduction of dishing, and the amount reduction of erosion, and makes possible embedding pattern formation of a reliable metal membrane is offered.

[Means for Solution] The metal polish method characterized by grinding the metal membrane on a substrate using the abrasive cloth which has a slot using the polish liquid for metals containing an oxidizer, a metal oxide solvent, a metal protective coat formation agent, and metal water on a front face, supplying this polish liquid for metals.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The metal polish method characterized by grinding the metal membrane on a substrate using the abrasive cloth which has a slot using the polish liquid for metals containing an oxidizer, a metal oxide resolvent, a metaled protective coat formation agent, and metaled water on a front face, supplying this polish liquid for metals.

[Claim 2] The metal polish method according to claim 1 that the polish liquid for metals contains a water-soluble polymer further.

[Claim 3] The metal polish method according to claim 1 or 2 that a metaled oxidizer is at least one sort chosen from the group which consists of a hydrogen peroxide, a potassium periodate, and ozone water.

[Claim 4] The metal polish method according to claim 1 to 3 that a metal oxide resolvent is at least one sort chosen from the group which consists of the ammonium salt and inorganic acid of an organic acid, organic-acid ester, and an organic acid.

[Claim 5] The metal polish method according to claim 1 to 4 that a protective coat formation agent is at least one sort chosen from the group which consists of the salt of a nitrogen-containing compound and a nitrogen-containing compound, a mercaptan, a glucose, and a cellulose.

[Claim 6] The metal polish method according to claim 1 to 5 that the metal membrane ground contains at least one sort chosen from the group which consists of an oxide of copper, a copper alloy, and copper, and an oxide of a copper alloy.

[Claim 7] The metal polish method according to claim 2 to 6 that a water-soluble polymer contains at least one sort chosen from the group which consists of a polyacrylic acid and a polyacrylate.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the suitable metal polish method especially for the wiring process of a semiconductor device about the metal polish method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, new ultra-fine processing technology is developed with high integration of a semiconductor integrated circuit (it is described as Following LSI), and highly-efficient-izing. It is the technology in which the chemical machinery grinding (it is described as Following CMP) method is also one of them, and is frequently used in flattening of the layer insulation film in an LSI manufacturing process, especially a multilayer-interconnection formation process, metal plug formation, and embedding wiring formation. This technology is indicated by for example, the U.S. Pat. No. 4944836 specification.

[0003] Moreover, in order to high-performance-ize LSI recently, use of a copper alloy is tried as a wiring material. However, micro processing by the dry etching method frequently used by formation of the conventional aluminium alloy wiring is difficult for a copper alloy. Then, the so-called DAMASHIN method which deposits and embeds a copper alloy thin film on the insulator layer which has formed the slot beforehand, removes copper alloy thin films other than a slot by CMP, embeds them, and forms wiring is mainly adopted. This technology is indicated by JP,2-278822,A.

[0004] The common practice of metaled CMP sticks an abrasive cloth on a circular turn table (platen), dips an abrasive-cloth front face with the polish liquid for metals, forces the field in which the metal membrane of a base was formed, where a predetermined pressure (it is described as the polishing pressure force below) is applied from the rear face, it turns a turn table, and it removes the metal membrane of heights by the mechanical friction of polish liquid and the heights of a metal membrane.

[0005] Generally the polish liquid for metals used for CMP consists of an oxidizer and a solid-state abrasive grain, and a metal oxide solvent and a protective coat formation agent are added further if needed. A metal membrane front face is first oxidized by oxidization, and it is considered to be a fundamental mechanism to shave off the oxidizing zone by the solid-state abrasive grain. Since the oxidizing zone of the surface of metal of a crevice seldom touches a polish pad and the effect by the solid-state abrasive grain to shave off does not reach, with

advance of CMP, the metal layer of heights is removed and flattening of the base front face is carried out. It is indicated about this detail by 3460-3464 pages of volume [ 138th ] No. 11 (1991 issue) of Journal of Electrochemical Society (Journal of Electrochemical Society).

[0006] To add a metal oxide resolvent as a method of raising the polish speed by CMP is confirmed. If the grain of a metallic oxide shaved off by the solid-state abrasive grain is dissolved in polish liquid, it can be interpreted as it being for the effect by the solid-state abrasive grain to shave off to increase. However, if the oxidizing zone on the front face of a metal membrane of a crevice is also dissolved (it is described as etching below) and a metal membrane front face is exposed, a metal membrane front face will oxidize further by the oxidizer, if this is repeated, etching of the metal membrane of a crevice will advance, and we are anxious about the flattening effect being spoiled. In order to prevent this, a protective coat formation agent is added further. it is important to balance the effect of a metal oxide resolvent and a protective coat formation agent, it seldom \*\*\*\*\*s, but the grain which is the shaved-off oxidizing zone is dissolved efficiently, and, as for the oxidizing zone on the front face of a metal membrane of a crevice, it is desirable for the polish speed by CMP to be large

[0007] thus, while CMP speed (polish speed by CMP) improves by adding a metal oxide resolvent and a protective coat formation agent, and adding the effect of a chemical reaction, the effect that the damage which is the metal layer front face by which CMP is carried out is also reduced is acquired

[0008] however, in performing embedding wiring formation by CMP using the polish liquid for metals containing the conventional solid-state abrasive grain (1) Generating of the phenomenon (it is described as dishing below) in which it is corroded isotropic and the amount of [ of the embedded metal wiring ] surface center section becomes depressed like a pan, (2) Generating of the phenomenon (it is described as erosion below) in which a metal wiring interval will be ground [ in / a portion with still higher wiring density / it is narrow and ] to the insulator layer of not only metal wiring but a ground, (3) Problems, such as a cost rise resulting from that the washing process for removing the solid-state abrasive grain which remains on generating of the polish blemish originating in a solid-state abrasive grain and the base front face after (4) polishes is complicated, and the cost price of the (5) solid-state abrasive grain itself and waste fluid processing, arise.

[0009] In order to suppress the corrosion of dishing or the copper alloy under polish and to form reliable LSI wiring, the method using the polish liquid for metals containing the metal oxide resolvent which consists of an aminoacetic acid or amidosulfuric acids, such as a glycine, and BTA (benzotriazol) is advocated. This technology is indicated by JP,8-83780,A.

[0010] In metal embedding formation of plug wiring formation of copper, a DAMASHIN wiring formation of a copper alloy, a tungsten, etc., etc., when the polish speed of 2 silicon-oxide films which are a layer insulation film formed in addition to an embedding portion is also large, it becomes easy to generate the erosion to which the thickness of wiring becomes thin the whole layer insulation film. Consequently, since dispersion in resistance arises with an increase, pattern

density, etc. of wiring resistance, the property that the polish speed of 2 silicon-oxide films is sufficiently small is required from the metal membrane ground. Then, in order to suppress the polish speed of 2 silicon oxides by the anion produced by the maceration of an acid, the method of making pH of polish liquid larger than  $pK_a-0.5$  is advocated. This technology is indicated by for example, the patent No. 2819196 official report.

[0011] On the other hand, a tantalum, a tantalum alloy and a tantalum nitride, other tantalum compounds, etc. are formed in lower layers, such as copper of wiring, or a copper alloy, as a barrier layer for copper diffusion prevention into a layer insulation film. Therefore, it is necessary to remove the exposed barrier layer by CMP except the wiring portion which embeds copper or a copper alloy. however, these barrier layers -- a conductor -- since the degree of hardness is high compared with copper or a copper alloy, as for a film, copper or CMP speed sufficient in the combination of the abrasive materials for copper alloys is not obtained in many cases then, the 1st process which grinds copper or a copper alloy and a barrier layer -- the two-step polish method which consists of the 2nd process which grinds a conductor is examined

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Invention according to claim 1 to 7 offers the metal polish method which discovers a high CMP speed, enables high flattening, the amount reduction of dishing, and the amount reduction of erosion, and makes possible embedding pattern formation of a reliable metal membrane.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention relates to the metal polish method characterized by grinding the metal membrane on a substrate using the abrasive cloth which has a slot on a front face using the polish liquid for metals containing an oxidizer, a metal oxide solvent, a metal protective coat formation agent, and metal water, supplying this polish liquid for metals. Moreover, this invention relates to the aforementioned metal polish method that the polish liquid for metals contains a water-soluble polymer further. Moreover, this invention relates to the aforementioned metal polish method that a metal oxidizer is at least one sort chosen from the group which consists of a hydrogen-peroxide salt, a potassium iodate, and ozone water.

[0014] Moreover, this invention relates to the aforementioned metal polish method that a metal oxide solvent is at least one sort chosen from the group which consists of the ammonium salt and inorganic acid of an organic acid, organic-acid ester, and an organic acid. Moreover, this invention relates to the aforementioned metal polish method that a protective coat formation agent is at least one sort chosen from the group which consists of the salt of a nitrogen-containing compound and a nitrogen-containing compound, a mercaptan, a glucose, and a cellulose.

[0015] Moreover, this invention relates to the aforementioned metal polish method that the metal membrane ground contains at least one sort chosen from the group which consists of an oxide of copper, a copper alloy, and copper, and an oxide of a copper alloy. Moreover, this invention relates to the aforementioned metal polish method that a water-soluble polymer contains at least one sort

chosen from the group which consists of a polyacrylic acid and a polyacrylate.  
[0016]

[Embodiments of the Invention] As an oxidizer of the metal in this invention, a hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), a potassium periodate, ozone water, etc. are mentioned, and especially a hydrogen peroxide is desirable also in it. When a base is a silicon substrate containing the element for integrated circuits, since the contamination by alkali metal, alkaline earth metal, the halogenide, etc. is not desirable, its oxidizer which does not contain a non-volatile component is desirable. However, since time change of composition is sharp, as for ozone water, the hydrogen peroxide is most suitable. However, when the base for application is the glass substrate which does not contain a semiconductor device, even if it is an oxidizer containing a non-volatile component, it does not interfere.

[0017] As a metal oxide resolvent in this invention, a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, Butanoic acid, valeric-acid, 2-methyl butanoic acid, n-hexanoic-acid, 3, and 3-dimethyl butanoic acid, 2-ethyl butanoic acid, 4-methyl pentanoic acid, n-oenanthic acid, 2-methyl hexanoic acid, An n-octane acid, 2-ethyl hexanoic acid, a benzoic acid, a glycolic acid, A salicylic acid, a glyceric acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, An adipic acid, a pimelic acid, a maleic acid, a phthalic acid, a malic acid, a tartaric acid, Ammonium salts, such as inorganic acids, such as the ester of organic acids, such as a citric acid, and these organic acids, the ammonium salt of these organic acids, a sulfuric acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, a hypochlorous acid, and a chromic acid, an ammonium persulfate, an ammonium nitrate, and an ammonium chloride, etc. are mentioned. In these, a formic acid, a malonic acid, a malic acid, a tartaric acid, a citric acid, etc. are desirable. Especially the organic acid that has two or more carboxyl groups in molecules, such as a malic acid, a tartaric acid, and a citric acid, is desirable at the point that an etch rate can be suppressed effectively, maintaining a practical CMP speed.

[0018] As a protective coat formation agent in this invention, a dimethylamine, a trimethylamine, A triethylamine, a propylenediamine, ethylene-diamine-tetraacetic acid (EDTA), Alkylamines, such as a sodium diethyldithiocarbamate and chitosan; A glycine, L-alanine, a beta alanine, an L-2-aminobutyric acid, L-norvaline, L-valine, L-leucine, L-norleucine, L-isoleucine, L-alloisoleucine, L-phenylalanine, L-proline, a sarcosine, L-ornithine, L-lysine, a taurine, L-serine, L-threonine, L-AROTOREONIN, L-homoserine, L-thyrosin, 3, a 5-diiodo-L-thyrosin, A beta-(3, 4-dihydroxy phenyl)-L-alanine, L-thyroxine, A 4-hydroxy-L-proline, L-cystine, L-methionine, L-ethionine, L-lanthionine, L-cystathionine, L-cystine, L-cystine acid, L-aspartic acid, L-glutamic acid, an S-(carboxymethyl)-L-cystine, 4-aminobutyric acid, L-asparagine, a -L-glutamine, an azaserine, L-arginine, L-canavanine, L-citrulline, a delta-hydroxy-L-lysine, A creatine, L-kynurenine, L-histidine, a 1-methyl-L-histidine, A 3-methyl-L-histidine, ergothioneine, L-tryptophan, Amino acid, such as an actinomycin C1, apamin, Angiotensin I, Angiotensin II, and an antipain; A dithizone, A cuproin (2 and 2'-BIKINORIN), a neocuproin (2, the 9-dimethyl -1, 10-phenanthroline), Imines, such as bathocuproine (2, the 9-dimethyl -4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline) and KYUPERAZON (screw cyclohexanone oxalyl hydrazone); A bends imidazo-roux

2-thiol, Triazine dithio-RU, triazine trithiol, a 2-[2-(benzothiazolyl) thio propionic acid, A 2-[2-(benzothiazolyl) thio butyl acid, 2-mercaptobenzothiazole, 1, 2, 3-triazole, 1 and 2, 4-triazole, and 3-amino-1H- 1, 2, and 4-triazole -- A benzotriazol, a 1-hydroxy benzotriazol, 1-dihydroxy propyl benzotriazol, 2, a 3-dicarboxy propyl benzotriazol, a 4-hydroxy benzotriazol, 4-carboxyl (-1H-) benzotriazol, 4-carboxyl (-1H-) benzotriazol MECHIRURU ester, 4-carboxyl (-1H-) benzotriazol butyl ester, 4-carboxyl (-1H-) benzotriazol octyl ester, 5-hexyl benzotriazol, a [1, 2, and 3-benzo thoria ZORIRU-1-methyl], [1, 2, and 4-thoria ZORIRU-1-methyl], and [2-ethylhexyl] amine, Mercaptans, such as a salt; nonyl mercaptan of nitrogen-containing compounds, such as azoles, such as a tolyl triazole, a naphth triazole, and screw [(1-benzo thoria ZORIRU )methyl] phosphonic acid, and a nitrogen-containing compound, and a dodecyl mercaptan; a glucose, a cellulose, etc. are mentioned.

[0019] The chitosan from the point which is compatible in CMP speed and a low etch rate also in it, ethylene-diamine-tetraacetic acid, L-tryptophan, KYUPERAZON, triazine dithio-RU, a benzotriazol, a 4-hydroxy benzotriazol, 4-carboxyl (-1H-) benzotriazol butyl ester, a tolyl triazole, a naphth triazole, etc. are desirable.

[0020] The polish liquid for metals of this invention can be made to contain a water-soluble polymer if needed from the point of etching suppression (the dissolution of the metal for which it does not ask when not moving the abrasive cloth relatively is suppressed). As a water-soluble polymer in this invention, an alginic acid, a pectic acid, carboxymethyl-cellulose, Amino acid salts, such as polysaccharide; glycine ammonium salts, such as an agar, curdlan, and a pullulan, and glycine sodium salt; The poly aspartic acid, The poly glutamic acid, the poly lysine, the poly malic acid, a polymethacrylic acid, A polymethacrylic-acid ammonium salt, polymethacrylic-acid sodium salt, A polyamide acid, a polymer lane acid, the poly itaconic acid, the poly fumaric acid, poly (p-styrene carboxylic acid), A polyacrylic acid, a polyacrylamide, an amino polyacrylamide, A polyacrylic-acid ammonium salt, a sodium polyacrylate salt, a polyamide acid, A polycarboxylic acid and its salts, such as a polyamide acid ammonium salt, polyamide acid sodium salt, and the poly glyoxylic acid; vinyl system polymers, such as polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, and the poly acrolein, etc. are mentioned. Especially, the salt of a polycarboxylic acid and a polycarboxylic acid is desirable, and a polyacrylic acid and especially a polyacrylate are desirable.

[0021] It is desirable to consider as 0.1 - 25 weight section to the water-soluble polymer used a metaled oxidizer, a metal oxide resolvent, a protective coat formation agent, and if needed and the total amount 100 weight section of water, as for the loadings of the oxidizer of the metal in this invention, it is more desirable to consider as 1 - 20 weight section, and especially its thing to consider as 6 - 11 weight section is desirable. When under the 0.1 weight section of metaled oxidization is [ these loadings ] inadequate, and CMP speed is low and exceeds 20 weight sections, the inclination which a dry area produces is in a polished surface.

[0022] It is desirable to consider as 0.001 - 1 weight section to the water-soluble polymer used a metaled oxidizer, a metal oxide resolvent, a protective coat



formation agent, and if needed and the total amount 100 weight section of water, as for the loadings of the metal oxide resolvent in this invention, it is more desirable to consider as the 0.005 - 0.5 weight section, and especially its thing to consider as the 0.05 - 0.3 weight section is desirable. When these loadings exceed 1 weight section, there is an inclination for suppression of etching to become difficult.

[0023] It is desirable to consider as 0.01 - 10 weight section to the water-soluble polymer used a metaled oxidizer, a metal oxide resolvent, a protective coat formation agent, and if needed and the total amount 100 weight section of water, as for the loadings of the protective coat formation agent in this invention, it is more desirable to consider as 0.03 - 1 weight section, and especially its thing to consider as the 0.05 - 0.5 weight section is desirable. When there is an inclination it to become difficult under in the 0.01 weight section to suppress [ of etching ] these loadings and 10 weight sections are exceeded, there is an inclination for CMP speed to become low.

[0024] It is desirable to consider as the 0.001 - 0.3 weight section to a metaled oxidizer, a metal oxide resolvent, a protective coat formation agent, a water-soluble polymer, and the total amount 100 weight section of water, as for the loadings of the water-soluble polymer used if needed in this invention, it is more desirable to consider as the 0.003 weight sections - 0.1 weight section, and especially its thing to consider as the 0.01 weight sections - 0.08 weight section is desirable. When there is an inclination for a combined effect with a protective coat formation agent not to show up [ these loadings ] in etching suppression under in the 0.001 weight section and the 0.3 weight sections are exceeded, there is an inclination for CMP speed to fall.

[0025] As for the weight average molecular weight (value which measured and carried out polystyrene conversion by the gel permeation chromatograph) of a water-soluble polymer, carrying out to 500 or more is desirable, carrying out to 1500 or more is more desirable, and especially the thing to do to 5000 or more is desirable. Although especially the upper limit of weight average molecular weight is not specified, it is 5 million or less from a soluble viewpoint. There is an inclination which CMP speed with weight average molecular weight high at less than 500 does not discover. In addition, it is desirable that the weight average molecular weight of a water-soluble polymer uses at least two or more sorts from which 500 or more weight average molecular weight differs in this invention. Moreover, even if it is a water-soluble polymer of the same kind, you may be a water-soluble polymer of a different kind.

[0026] In the polish liquid for metals of this invention, you may add abrasive grains, such as a silica, if needed. Moreover, although pH is adjusted, you may add ammonia.

[0027] Although there will be especially no limit if the substrate for [ in this invention / ground ] has the metal membrane, the substrate formed and filled up with the metal membrane containing copper, a copper alloy, the oxide of copper (copper/chromium), and the oxide of a copper alloy can grind suitably on the base which has a crevice on a front face. If such a substrate is ground using the polish liquid for metals in this invention, the metal membrane of the heights of a

substrate will be ground and removed alternatively, and the circuit pattern to which flattening of the request was carried out will be acquired.

[0028] In this invention, a ground film can be ground by moving a turn table and a substrate relatively, where the substrate which has a ground film is pressed to an abrasive cloth, supplying the aforementioned polish liquid for metals on the abrasive cloth of a turn table. Dishing and the amount of erosion can be reduced maintaining a practical polish speed by grinding using the abrasive cloth which has a slot on a front face using the specific polish liquid for metals. When there is no slot on the surface of an abrasive cloth, dishing and erosion break out. As the shape of a quirk of the front face of an abrasive cloth, although there is especially no limit, polygons (a flute width is 1-3mm, and a slot interval is 3-30mm), such as par phorate, XY grid slot, K-Groove, a triangle, a square, a pentagon, and a hexagon, etc. are mentioned, for example. The slot where these configurations combined, for example, the slot which formed par phorate and XY grid slot in piles, can be used.

[0029] The common polish equipment which has a electrode holder holding a semiconductor substrate and the surface plate (the motor which can change a rotational frequency is attached) which stuck the abrasive cloth as equipment to grind can be used. As an abrasive cloth, a nonwoven fabric, foaming polyurethane, a porosity fluororesin, etc. can be used. Although there is no limit in polish conditions, the rotational speed of a surface plate has one or less [ 200m - ] desirable low rotation so that a substrate may not jump out. As for the forcing pressure to the abrasive cloth of a substrate which has a ground film, it is desirable that it is 9800-98000Pa, and in order to satisfy the homogeneity within a wafer side of CMP speed, and the flat nature of a pattern, it is more desirable that it is 9800-49000Pa. While grinding, the polish liquid for metals is continuously supplied to an abrasive cloth with a pump etc. Although there is no limit in this amount of supply, it is desirable that the front face of an abrasive cloth is always being worn with polish liquid. the substrate after a polish end -- a stream -- it is desirable to make it dry, after discarding the waterdrop which adhered on the semiconductor substrate after washing in inside using spin-dry etc. well

[0030]

[Example] Hereafter, an example explains this invention. this invention is not limited by these examples.

[0031] As examples 1-7 and the example 1 of comparison - a 3 (polish liquid production) metal-oxide resolvent, the benzotriazol was used as a tartaric acid, DL-malic acid, a citric acid, and a protective coat formation agent, and polyacrylic-acid ammonium and the poly bitter taste RIRIRU amide were used as a water-soluble polymer. Moreover, hydrogen peroxide solution (30-% of the weight solution) was used as a metaled oxidizer. The composition is shown in Table 1.

(Abrasive cloth) Par phorate, XY grid slot, and the abrasive cloth in which K-Groove was formed on the front face were used, using foaming polyurethane as an abrasive cloth. Combination with the examined polish liquid is shown in Table 2 and 3.

[0032] (Polish conditions)

(1) Base : the silicon substrate in which the copper film with a thickness of 1 micrometer was formed (a blanket wafer and TEG)  
(2) polishing pressure force: -- relative-velocity [ of 21000Pa (3) base and a turn table ]: -- 36 m/min(4) polish liquid amount-of-supply: -- 200 ml/min [0033] The evaluation criteria which show below the polish article obtained in examples 1-7 and the examples 1-3 of comparison estimated, and the result was shown in Table 2 and 3.

(Polish article evaluation criteria)

(1) Polish speed (CMP speed) : the thickness difference in the CMP order of a copper film was converted and calculated from the electric resistance value.  
(2) Etch rate : the copper layer thickness difference before and behind being immersed [ liquid / polish / (a room temperature, 25 degrees C, stirring 100m-1) / for metals / which was stirred ] was converted and calculated from the electric resistance value.

[0034] (3) Dishing : it ground until it reached barrier metal using the TEG pattern, and the line & space measured dishing of the 100-micrometer section.

Measurement was performed by taking the cross-section photograph of a TEG pattern using the scanning electron microscope (SEM). The cross-section structure of a test section is shown in drawing 1 .

(4) Erosion : it ground until it reached barrier metal using the TEG pattern, and the line & space measured the erosion of the 1-micrometer section. The cross-section structure of a test section is shown in drawing 2 . Measurement measured erosion using the sensing-pin formula level difference meter.

[0035]

[Table 1]

表 1.

研 磨 液	酸化金属溶解剤	酸化金属溶解剤量 (重量%)	保護膜形成剤(BTA) 量 (重量%)	水 溶 性 ポ リ マ	水溶性ポリマ量 (重量%)
研磨液1	酒石酸	0.2	0.2	ポリアクリル酸アンモニウム	0.1
研磨液2	DL-リンゴ酸	0.2	0.2	ポリアクリル酸アンモニウム	0.1
研磨液3	DL-リンゴ酸	0.2	0.2	ポリアクリルアミド	0.1
研磨液4	くえん酸	0.2	0.2	ポリアクリル酸アンモニウム	0.1

[0036]

[Table 2]

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
研 磨 液	研磨液 1	研磨液 2	研磨液 3	研磨液 4	研磨液 2
研磨布表面溝形状溝幅 (mm)	XY 格子溝	XY 格子溝	XY 格子溝	XY 格子溝	パーフォレート
溝 幅 (mm)	3	3	3	3	—
溝 間 隔 (mm)	15	15	15	15	—
研 磨 速 度 (nm/min)	160	200	130	160	180
エッチング速度 (nm/min)	5	2	2	10	2
ディッシング (nm)	100	40	60	150	60
エロージョン (nm)	40	10	10	50	10

[0037]

[Table 3]

表 3

	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
研 磨 液	研磨液 2	研磨液 2	研磨液 2	研磨液 2	研磨液 2
研磨布表面溝形状溝幅 (mm)	K-Groove	K-Groove+ XY 格子溝	XY 格子溝	XY 格子溝	XY 格子溝
溝 幅 (mm)	0.3	3	5	3	0.5
溝 間 隔 (mm)	1.5	15	15	31	2
研 磨 速 度 (nm/min)	150	190	80	40	70
エッチング速度 (nm/min)	2	2	2	2	2
ディッシング (nm)	70	50	40	50	60
エロージョン (nm)	10	10	20	10	20

[0038] As shown in examples 1-7, when par phorate, XY grid slot, K-Groove and par phorate, and XY grid slot are ground using the abrasive cloth formed in the front face in piles, polish speed is 130-200 (nm/min), and it turns out that it has the polish speed more than 100 (nm/min) of practical use level. Moreover, it is

also dishing and below the erosion 200 (nm), and practical use can be presented. On the other hand, as shown in the examples 1, 2, and 3 of comparison, the flute width of XY grid slot is as wide as 5mm, or 0.5mm and when too narrow, it turns out conversely that the fall of polish speed is caused. Moreover, when a slot interval is too as large as 31mm, polish speed is falling similarly. This is considered to be because for the abrasive material not to fully be supplied to a polished surface.

[0039]

[Effect of the Invention] The metal polish method according to claim 1 to 7 discovers a high CMP speed, enables high flattening, the amount reduction of dishing, and the amount reduction of erosion, and makes possible embedding pattern formation of a reliable metal membrane.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the \*\* type view showing the cross-section structure of dishing in an example.

[Drawing 2] It is the \*\* type view showing the cross-section structure of the erosion in an example.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

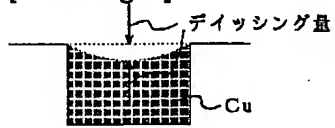
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  - 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
  - 3.In the drawings, any words are not translated.
-

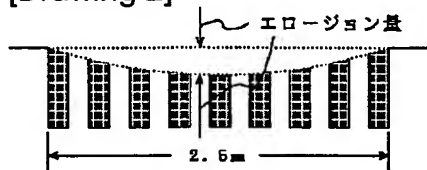
## DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-127018

(P2001-127018A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 C 3 C 0 5 8
	6 2 1		6 2 2 F
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	6 2 1 D
C 0 9 K 13/06		C 0 9 K 13/06	H
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-304812

(22) 出願日 平成11年10月27日 (1999. 10. 27)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 島村 泰夫

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 内田 剛

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式

会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨方法を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤及び水を含む金属用研磨液を用い、この金属用研磨液を供給しながら基板上の金属膜を表面に溝を有する研磨布を用いて研磨することを特徴とする金属研磨方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を用い、この金属用研磨液を供給しながら基板上の金属膜を表面に溝を有する研磨布を用いて研磨することを特徴とする金属研磨方法。

【請求項2】 金属用研磨液が、さらに水溶性ポリマを含有する請求項1記載の金属研磨方法。

【請求項3】 金属の酸化剤が、過酸化水素、過ヨウ素酸カリウム及びオゾン水からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載の金属研磨方法。

【請求項4】 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び無機酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1〜3記載の金属研磨方法。

【請求項5】 保護膜形成剤が、含窒素化合物、含窒素化合物の塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1〜4記載の金属研磨方法。

【請求項6】 研磨される金属膜が、銅、銅合金、銅の酸化物及び銅合金の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む請求項1〜5記載の金属研磨方法。

【請求項7】 水溶性ポリマが、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む請求項2〜6記載の金属研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属研磨方法に関し、特に半導体デバイスの配線工程に好適な金属研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号明細書に開示されている。

【0003】また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研

磨定盤（プラテン）上に研磨布を貼り付け、研磨布表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌（Journal of Electrochemical Society）の第138巻11号（1991年発行）の3460〜3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解（以下エッチングと記す）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。

【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、（1）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、（2）金属配線間隔が狭く、さらに配線密度の高い部分において金属配線のみならず下地の絶縁膜まで研磨されてしまう現象（以下エロージョンと記す）の発生、（3）固体砥粒に由来する研磨傷の発生、（4）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、（5）固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。



【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA（ベンゾトリアゾール）を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシン配線形成やタングステン等のプラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるエロージョンが発生しやすくなる。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制するために、研磨液のpHを $pK_a - 0.5$ よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】請求項1〜7記載の発明は、高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨方法を提供するものである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液を用い、この金属用研磨液を供給しながら基板上の金属膜を表面に溝を有する研磨布を用いて研磨することを特徴とする金属研磨方法に関する。また、本発明は、金属用研磨液が、さらに水溶性ポリマを含有する前記金属研磨方法に関する。また、本発明は、金属の酸化剤が、過酸化水素過、ヨウ素酸カリウム及びオゾン水からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記金属研磨方法に関する。

【0014】また、本発明は、酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び無機

酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記金属研磨方法に関する。また、本発明は、保護膜形成剤が、含窒素化合物、含窒素化合物の塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースからなる群より選ばれる少なくとも1種である前記金属研磨方法に関する。

【0015】また、本発明は、研磨される金属膜が、銅、銅合金、銅の酸化物及び銅合金の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む前記金属研磨方法に関する。また、本発明は、水溶性ポリマが、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む前記金属研磨方法に関する。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明における金属の酸化剤としては、過酸化水素（ $H_2O_2$ ）、過ヨウ素酸カリウム、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化合物などによる汚染は望ましくないため、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0017】本発明における酸化金属溶解剤としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、*n*-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、*n*-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、*n*-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸、これら有機酸のエステル、これら有機酸のアンモニウム塩、硫酸、硝酸、塩酸、次亜塩素酸、クロム酸等の無機酸、過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩などが挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の分子中にカルボキシル基を2つ以上有する有機酸は実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0018】本発明における保護膜形成剤としては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、キトサン等のアルキルアミン；グリシン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-

ーリシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、 $\beta$ -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\delta$ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アパミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン(2, 2'-ビキノリン)、ネオクプロイン(2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントリン)、バソクプロイン(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントリン)及びキューペラゾン(ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール)、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールメチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾールなどの含窒素化合物、含窒素化合物の塩；ノニルメルカプタン及びドデシルメルカプタン等のメルカプタン；グルコース、セルロースなどが挙げられる。

【0019】その中でもCMP速度と低いエッチング速度を両立する点から、キトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キューペラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、

ナフトトリアゾールなどが好ましい。

【0020】本発明の金属用研磨液には、エッチング抑制(研磨布を相対的に動かしていないときの所望しない金属の溶解を抑える)の点から、必要に応じて水溶性ポリマを含有させることができる。本発明における水溶性ポリマとしては、アルギン酸、ベクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びアルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。中でもポリカルボン酸及びポリカルボン酸の塩が好ましく、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸塩がとくに好ましい。

【0021】本発明における金属の酸化剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、必要に応じて使用する水溶性ポリマ及び水の総量100重量部に対して、0.1~25重量部とすることが好ましく、1~20重量部とすることがより好ましく、6~11重量部とすることが特に好ましい。この配合量が0.1重量部未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、20重量部を超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0022】本発明における酸化金属溶解剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、必要に応じて使用する水溶性ポリマ及び水の総量100重量部に対して、0.001~1重量部とすることが好ましく、0.005~0.5重量部とすることがより好ましく、0.05~0.3重量部とすることが特に好ましい。この配合量が1重量部を超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0023】本発明における保護膜形成剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、必要に応じて使用する水溶性ポリマ及び水の総量100重量部に対して、0.01~10重量部とすることが好ましく、0.03~1重量部とすることがより好ましく、0.05~0.5重量部とすることが特に好ましい。この配合量が0.01重量部未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、10重量部を超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0024】本発明における必要に応じて使用する水溶性ポリマの配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、

保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100重量部に対して、0.001~0.3重量部とすることが好ましく、0.003重量部~0.1重量部とすることがより好ましく、0.01重量部~0.08重量部とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量部未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり、0.3重量部を超えるとCMP速度が低下してしまう傾向がある。

【0025】水溶性ポリマの重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定しポリスチレン換算した値）は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく、5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では、高いCMP速度が発現しない傾向がある。なお、本発明では、水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いることが好ましい。また、同種の水溶性ポリマであっても、異種の水溶性ポリマであってもよい。

【0026】本発明の金属用研磨液には、必要に応じてシリカ等の砥粒を添加してもよい。また、pHを調整するのにアンモニアを添加してもよい。

【0027】本発明における被研磨対象の基板は、金属膜を有していれば特に制限はないが、表面に凹部を有する基体上に、銅、銅合金（銅/クロム等）、銅の酸化物、銅合金の酸化物を含む金属膜を形成・充填した基板が好適に研磨できる。このような基板を本発明における金属用研磨液を用いて研磨すると、基板の凸部の金属膜が選択的に研磨、除去され、所望の平坦化された配線パターンが得られる。

【0028】本発明では、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。特定の金属用研磨液を用い、表面に溝を有する研磨布を用いて研磨することにより実用的な研磨速度を維持しながらディッシング及びエロージョン量を低減することができる。研磨布の表面に溝がない場合は、ディッシング及びエロージョンが起きる。研磨布の表面の溝形状としては、特に制限はないが、例えば、パーフォレート、XY格子溝、K-Groove、三角形、四角形、五角形、六角形等の多角形（溝幅が1~3mm、溝間隔が3~30mm）などが挙げられる。これらの形状が組み合わさった溝、例えば、パーフォレートとXY格子溝を重ねて形成した溝も用いうる。

【0029】研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダと研磨布を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、不織布、発泡ポリ

ウレタン、多孔質フッ素樹脂等が使用できる。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は、基板が飛び出さないように200m<sup>-1</sup>以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する基板の研磨布への押し付け圧力は、9800~98000Paであることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9800~49000Paであることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0031】実施例1~7並びに比較例1~3

（研磨液作製）酸化金属溶解剤として、酒石酸、DL-リンゴ酸、クエン酸、保護膜形成剤として、ベンゾトリアゾール、水溶性ポリマとして、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリルアミドを用いた。また、金属の酸化剤として過酸化水素水（30重量%水溶液）を用いた。その組成については表1に示す。

（研磨布）研磨布としては、発泡ポリウレタンを用い、パーフォレート、XY格子溝、K-Grooveを表面に形成した研磨布を用いた。検討した研磨液との組み合わせについては表2及び表3に示す。

#### 【0032】（研磨条件）

- （1）基体：厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板（ブランケットウエハ及びTEG）
- （2）研磨圧力：21000Pa
- （3）基体と研磨定盤との相対速度：36m/min
- （4）研磨液供給量：200ml/min

【0033】実施例1~7並びに比較例1~3で得られた研磨品を、以下に示す評価項目で評価し、結果を表2及び表3に示した。

#### （研磨品評価項目）

- （1）研磨速度（CMP速度）：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。
- （2）エッチング速度：攪拌した金属用研磨液（室温、25℃、攪拌100m<sup>-1</sup>）への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

【0034】（3）ディッシング：TEGパターンを用いてバリアメタルに到達するまで研磨し、ライン&スペースが100μm部のディッシングを測定した。測定は走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、TEGパターンの断面写真を撮影して行った。測定部の断面構造は図1に示す。

- （4）エロージョン：TEGパターンを用いてバリアメタルに到達するまで研磨し、ライン&スペースが1μm

部のエロージョンを測定した。測定部の断面構造は図2 【0035】  
 に示す。測定は触針式段差計を用いエロージョンを測定 【表1】  
 した。

表 1

研 磨 液	酸化金属溶解剤	酸化金属溶解剤量 (重量%)	保護膜形成剤(BTA) 量 (重量%)	水 溶 性 ポ リ マ	水溶性ポリマ量 (重量%)
研磨液1	酒石酸	0.2	0.2	ポリアクリル酸アンモニウム	0.1
研磨液2	DL-りんご酸	0.2	0.2	ポリアクリル酸アンモニウム	0.1
研磨液3	DL-りんご酸	0.2	0.2	ポリアクリルアミド	0.1
研磨液4	くえん酸	0.2	0.2	ポリアクリル酸アンモニウム	0.1

【0036】

【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
研 磨 液	研磨液1	研磨液2	研磨液3	研磨液4	研磨液2
研磨布表面溝形状溝幅 (mm)	XY格子溝	XY格子溝	XY格子溝	XY格子溝	パーフォレート
溝 幅 (mm)	3	3	3	3	—
溝 間 隔 (mm)	15	15	15	15	—
研 磨 速 度 (nm/min)	160	200	130	160	180
エッチング速度 (nm/min)	5	2	2	10	2
ディッシング (nm)	100	40	60	150	60
エロージョン (nm)	40	10	10	50	10

【0037】

【表3】

表 3

	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
研 磨 液	研磨液2	研磨液2	研磨液2	研磨液2	研磨液2
研磨布表面溝形状溝幅 (mm)	K-Groove	K-Groove+ XY格子溝	XY格子溝	XY格子溝	XY格子溝
溝 幅 (mm)	0.3	3	5	3	0.5
溝 間 隔 (mm)	1.5	15	15	31	2
研 磨 速 度 (nm/min)	150	190	80	40	70
エッチング速度 (nm/min)	2	2	2	2	2
ディッシング (nm)	70	50	40	50	60
エロージョン (nm)	10	10	20	10	20

【0038】実施例1～7に示したように、パーフォレート、XY格子溝、K-Groove並びにパーフォレートとXY格子溝を重ねて表面に形成した研磨布を用いて研磨すると、研磨速度は130～200 (nm/min) であり、実用レベルの100 (nm/min) 以上の研磨速度を有することがわかる。また、ディッシング並びにエロージョンも200 (nm) 以下であり実用に供することができる。一方、比較例1、2、3に示したように、XY格子溝の溝幅が5mmと広かったり、逆に0.5mmと狭すぎたりした場合、研磨速度の低下を招くことがわかる。また、溝間隔が31mmと広すぎる場合も同様に研磨速度は低下している。これは研磨面に研磨剤が十分に供給されていないことによるものと考えられる。

いことによるものと考えられる。

【0039】

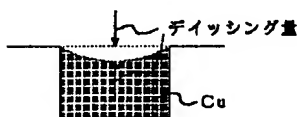
【発明の効果】請求項1～7記載の金属研磨方法は、高いCMP速度を発現し、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

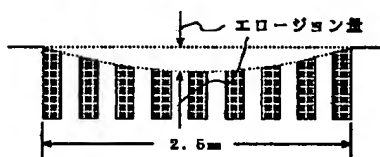
【図1】実施例におけるディッシングの断面構造を示す模式図である。

【図2】実施例におけるエロージョンの断面構造を示す模式図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 上方 康雄  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
(72)発明者 寺崎 裕樹  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 倉田 靖  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内  
Fターム(参考) 3C058 AA07 AA09 CB02 CB03 DA02  
DA12 DA17

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**